



PCT/EP200 4 / 0 5 2 4 2 6

0 7. 10. 04

**SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA**

REC'D 28 OCT 2004

WIPO

PCT

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

I documenti allegati sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

Bern, 26 JULI 2004

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti

H. Jenni
Heinz Jenni

BEST AVAILABLE COPY



Hinterlegungsbescheinigung zum Patentgesuch Nr. 01817/03 (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:

Hitzestabile Diketopyrrolopyrrolpigmentmischungen.

Patentbewerber:

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
Klybeckstrasse 141
4057 Basel

Anmeldedatum: 23.10.2003

Voraussichtliche Klassen: C09B

Hitzestabile Diketopyrrolopyrrolpigmentmischungen

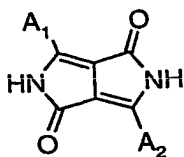
Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hitzestabilen, farbstar-
ken Diketopyrrolopyrrolpigmentmischungen und deren Verwendung zum Färben von organi-
schem Material und in der Kosmetik, sowie neue Diketopyrrolopyrrolpigmentmischungen.

Die bekannten Pigmente, insbesondere solche mit kleinerer Teilchengrösse, welche sich
durch höhere Farbstarke auszeichnen, vermögen oft nicht in vollem Umfang den heute ge-
stellten Anforderungen insbesondere hinsichtlich Beständigkeiten, wie z.B. Migrations-,
Licht-, Wetter- und Hitzebeständigkeit in z.B. Polyolefinen, zu genügen. Dasselbe gilt für Pig-
mente für Farbfilterapplikationen, wo hohe Transparenz und gute Hitzebeständigkeit gefor-
dert wird.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, hitzebeständige und farbstarke transparente
Pigmente, insbesondere in Form von Pigmentmischungen, welche sich durch eine sehr gute
Dispergierbarkeit und ein gutes Verzugverhalten auszeichnen, bereitzustellen, und welche
durch ein einfaches und wirtschaftlich interessantes Herstellungsverfahren zugänglich sind.

Es wurde nun gefunden, dass man mit dem nachfolgend beschriebenen, erfinderischen Ver-
fahren überraschenderweise Pigmentmischungen mit den obigen vorteilhaften Eigenschaften
erhalten kann.

Der Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Verfahren zur Herstellung einer
Mischung enthaltend mindestens zwei strukturell verschiedene Diketopyrrolopyrrolpigmente
der Formel



(1),

worin

A₁ und A₂ unabhängig voneinander einen aromatischen oder heteroaromatischen Rest be-
deuten,

durch Umsetzung eines Bernsteinsäureesters mit mindestens einem unsubstituierten oder substituierten aromatischen oder heteroaromatischen Nitril, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Umsetzung in Gegenwart mindestens einer Verbindung der Formel



worin

A ein aromatischer oder heteroaromatischer Rest ist,

R₃ Wasserstoff, Halogen, Methyl, Methoxy, -CF₃ oder -CN ist,

R₄ ein lineares oder ab C₃ gegebenenfalls verzweigtes C₁-C₃₀-Alkyl, C₆-C₁₀-Aryl oder C₆-C₂₄-Aralkyl ist,

X -S-, -O-, -CR₅-, -COO-, -CONR₅-, -SO-, SO₂-, -SO₂NR₅- oder -NR₅- ist, und

R₅ Wasserstoff ist oder unabhängig voneinander die Bedeutung von R₄ hat, stattfindet.

Die Menge der Verbindung der Formel (2) liegt vorteilhafterweise zwischen 1 bis 10 Mol% , insbesondere zwischen 2 bis 6 Mol%, bezogen auf die Gesamtnitril-Menge.

A ist bevorzugt ein aromatischer Rest, wie z.B. ein Naphthylrest, Diphenylrest und insbesondere ein Phenylrest.

A₁ ist bevorzugt ein aromatischer Rest, wie z.B. ein Naphthylrest, Diphenylrest und insbesondere ein Phenylrest.

A₂ ist bevorzugt ein aromatischer Rest, wie z.B. ein Naphthylrest, Diphenylrest und insbesondere ein Phenylrest.

Die Naphthylreste in der Bedeutung von A, A₁ und A₂ können unsubstituiert, oder unabhängig voneinander ein- oder mehrfach durch Chlor, Brom, Methyl, tert.-Butyl, Methoxy, Phenyl, -CF₃, -S-Phenyl oder -SO₂-Phenyl substituiert sein.

Die Diphenylreste in der Bedeutung von A, A₁ und A₂ können unsubstituiert, oder unabhängig voneinander ein- oder mehrfach durch Chlor, Brom, Methyl, tert.-Butyl, Methoxy, Phenyl, -CF₃, -S-Phenyl oder -SO₂-Phenyl substituiert sein.

Die Phenylreste in der Bedeutung von A, A₁ und A₂ können unsubstituiert, oder unabhängig voneinander ein- oder mehrfach durch Halogen, wie. z.B. Chlor oder Brom, C₁-C₄-Alkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, i-Butyl oder tert.-Butyl oder C₁-C₄-Alkoxy, wie z.B. Methoxy oder Ethoxy, -CF₃, -CN, Phenyl, O-Aryl, wie z.B. Phenoxy, -SO-Aryl, wie z.B. -SO-Phenyl, -SO₂-Aryl, wie z.B. -SO₂-Phenyl oder -S-Aryl, wie z.B. -S-Phenyl, substituiert sein.

Die Phenylreste in der Bedeutung von A₁ und A₂ sind bevorzugt unsubstituiert oder unabhängig voneinander ein- oder mehrfach durch Chlor, Brom, Methyl, tert.-Butyl Methoxy, Phenyl, -CF₃, -S-Phenyl oder -SO₂-Phenyl substituiert.

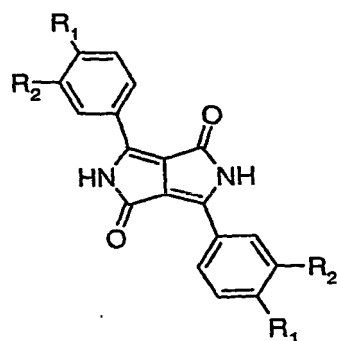
X ist bevorzugt -SO₂ und insbesondere -S-.

R₃ ist bevorzugt Wasserstoff.

R₄ ist bevorzugt ein lineares oder ab C₃ gegebenenfalls verzweigtes C₁-C₃₀-Alkyl, das gegebenenfalls Aether-, Amid- oder Ester-Gruppen erhalten kann.

Besonders bevorzugt ist R₄ ein lineares C₁₂-C₂₄-Alkyl, insbesondere ein lineares C₁₆-C₂₀-Alkyl, vor allem ein lineares C₁₈-Alkyl.

Eine bevorzugte Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens führt zu Mischungen enthaltend mindestens ein Diketopyrrolopyrrolpigment der Formel



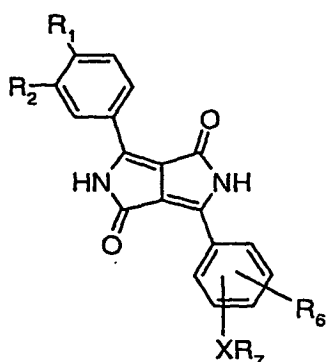
(3),

worin

die beiden Substituenten R₁ unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, Methoxy, -CF₃, -CN, Phenyl, -S-Aryl oder -SO₂-Aryl

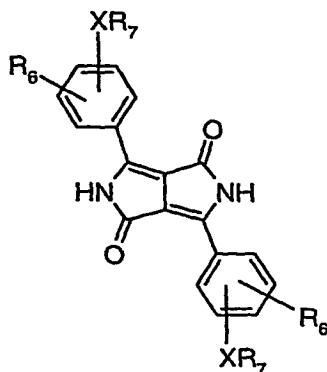
und

die beiden Substituenten R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, tert.-Butyl, Methoxy, $-CF_3$ oder $-CN$ sind, und mindestens ein Diketopyrrolopyrrolpigment, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus strukturell unterschiedlichen Diketopyrrolopyrrolpigmenten der Formeln



(4)

und



(5)

worin

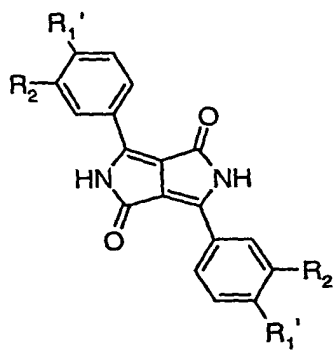
R_1 und R_2 die unter der Formel (3) angegebene Bedeutungen haben, R_6 Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, Methoxy, $-CF_3$ oder $-CN$ ist, R_7 ein lineares oder ab C_3 gegebenenfalls verzweigtes C_1 - C_{30} -Alkyl, C_6 - C_{10} -Aryl oder C_6 - C_{24} -Aralkyl ist, X $-S-$, $-O-$, $-CR_5-$, $-COO-$, $-CONR_5-$, $-SO-$, SO_2- , $-SO_2NR_5-$ oder $-NR_5-$ ist, und R_5 Wasserstoff ist oder unabhängig voneinander die Bedeutung von R_7 hat.

R_6 ist bevorzugt Wasserstoff.

Der Rest XR_7 ist bevorzugt in para-Position gebunden.

R_7 ist bevorzugt ein lineares oder ab C_3 gegebenenfalls verzweigtes C_1 - C_{30} -Alkyl. Besonders bevorzugt ist R_7 ein lineares C_{12} - C_{24} -Alkyl, insbesondere ein lineares C_{16} - C_{20} -Alkyl, vor allem ein lineares C_{18} -Alkyl.

Eine besonders bevorzugte Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens führt zu Mischungen enthaltend mindestens ein Diketopyrrolopyrrolpigment der Formel



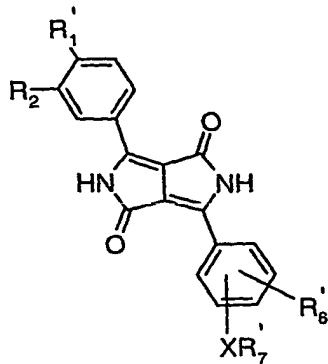
(3a),

worin

die beiden Substituenten R_1' unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, tert.-Butyl, Methoxy, $-CF_3$, Phenyl, -S-Phenyl oder $-CN$, und

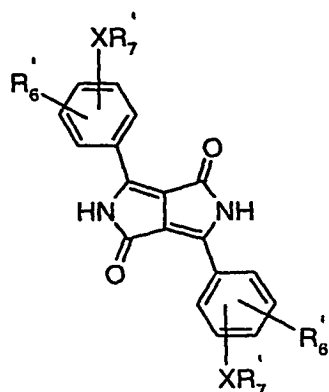
die beiden Substituenten R_2 Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, tert.-Butyl, Methoxy, $-CF_3$ oder $-CN$ sind,

und mindestens ein Diketopyrrolopyrrolpigment, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus strukturell unterschiedlichen Diketopyrrolopyrrolpigmenten der Formeln



(4a)

und



(5a)

worin

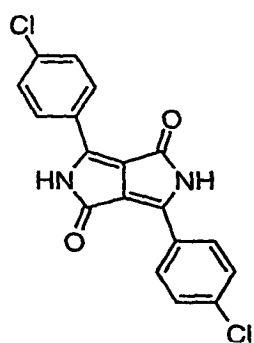
R_1' und R_2 die unter der Formel (3a) angegebene Bedeutung haben,

R_6' Wasserstoff ist, und

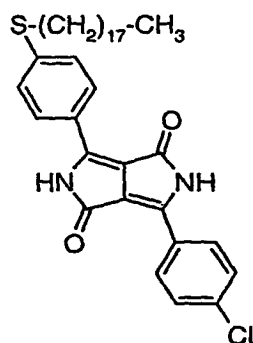
R_7' ein lineares C_{16} - C_{20} -Alkyl ist.

Besonders wichtig im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Diketopyrrolopyrrolpigmentmischungen enthaltend die Diketopyrrolopyrrolpigmente der Formel (3a) und (4a).

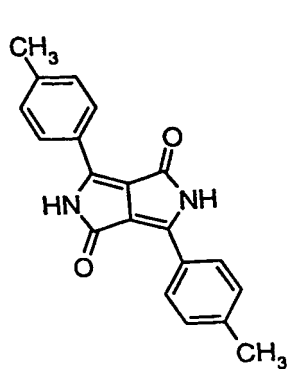
Unter den erfindungsgemäss hergestellten Diketopyrrolopyrrolpigmentmischungen sind besonders bevorzugt solche Mischungen, welche die Diketopyrrolopyrrolpigmente der Formeln



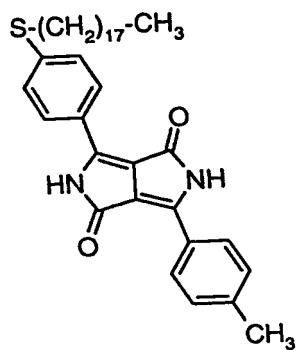
und



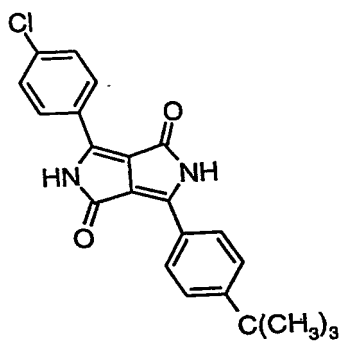
(Mischung A),



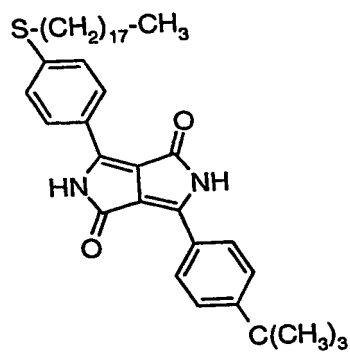
und



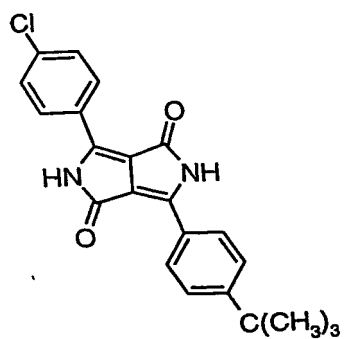
(Mischung B),



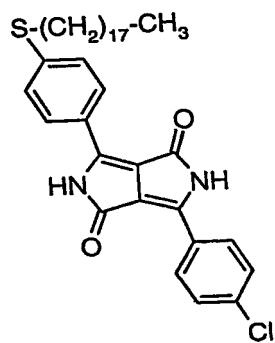
und



(Mischung C),

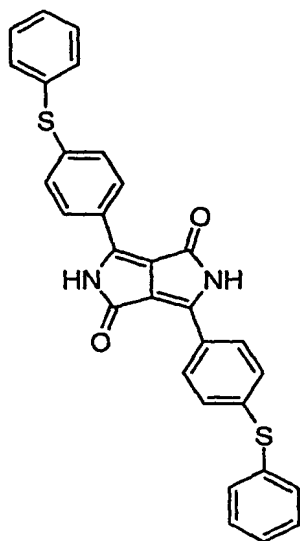


und

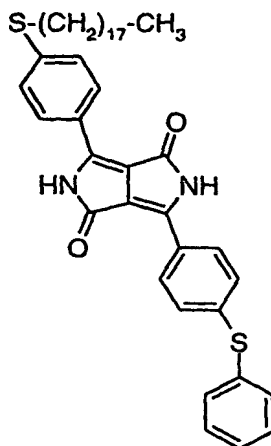


(Mischung D)

und



und



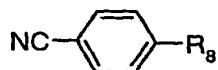
(Mischung E),

enthalten.

Die Mischungen (A), (B), (C), (D) und (E) sind neu und stellen einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Anmeldung dar.

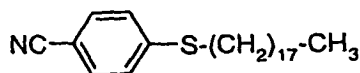
Die Umsetzung eines Bernsteinsäureesters mit mindestens einem unsubstituierten oder substituierten aromatischen oder heteroaromatischen Nitril und in Gegenwart mindestens einer Verbindung der Formel (2) erfolgt nach den allgemein bekannten Verfahren zur Herstellung von Diketopyrrolopyrrolverbindungen in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart einer Base bei erhöhter Temperatur, wie z.B. in US-A-4,720,305 oder in US-A-4,579,949 beschrieben.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Diketopyrrolopyrrolpigmentmischungen (A), (B), (C), (D) und (E) erfolgt in der Regel analog zum in US-A-4,720,305 beschriebenen Verfahren, indem man eine Mischung bestehend aus einer Verbindung der Formel



(51),

worin R₈ Chlor, Methyl, tert.-Butyl oder -S-Phenyl bedeutet, und einer Verbindung der Formel



(52)

mit einem Bernsteinsäurediester umgesetzt,
oder indem man eine Mischung bestehend aus zwei strukturell verschiedenen Verbindungen
der Formel (51) und einer Verbindung der Formel (52) mit einem Bernsteinsäurediester um-
setzt.

Die Gesamtkonzentration der Nitrile im organischen Lösungsmittel wählt man in der Regel im
Bereich von 5 mol/l bis 0,5 mol/l.

Das Molverhältnis von Base zu Bernsteinsäurediester liegt im allgemeinen im Bereich von
0,1 bis 10 mol Base zu 1 mol Bernsteinsäurediester.

Als Druck wählt man bevorzugt Atmosphärendruck.

Die Reaktionstemperatur liegt üblicherweise im Bereich von 60 bis 140 °C, vorzugsweise im
Bereich von 80 bis 120 °C.

Die Reaktionsdauer wählt man üblicherweise in Abhängigkeit der gewählten Temperatur. Sie
liegt im allgemeinen im Bereich von 30 Minuten bis 20 Stunden.

Das Reaktionsprodukt kann man nach üblichen Methoden, wie beispielsweise in
US-A-4,783,540 und US-A-4,579,949 beschrieben, durch Protonierung aufarbeiten und an-
schliessend isolieren.

Organische Lösungsmittel können beispielsweise für polare, apolare, protische oder aproti-
sche organische Lösungsmittel stehen. Im einzelnen können als Lösungsmittel beispielswei-
se Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan oder Glykolether wie Ethylenglykol-methylether, Ethy-
lenglykol-ethylether, Diethylenglykol-monomethylether oder Diethylenglykol-monoethylether,
oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol oder durch Alkyl, Alkoxy oder Halogen
substituiertes Benzol, wie Toluol, Xylol, Anisol oder Chlorbenzol, Dichlor- oder Trichlorben-
zol, N,N'-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, oder aromatische N-Heterocyclen, wie Pyri-
din, Picolin oder Chinolin, oder Alkohole wie sekundäre und tertiäre Alkohole wie tert.-Buta-

nol, sek.- Amylalkohol oder tert.-Amylalkohol, ferner Ethylenglykol oder Propylenglykol stehen. Die genannten Lösungsmittel können auch als Mischungen eingesetzt werden.

Als Base kann man beispielsweise Alkalimetalle wie Lithium, Natrium oder Kalium sowie deren Hydroxide wie Lithium-, Natrium- oder Kaliumhydroxid oder deren Alkalimetallamide wie Lithium-, Natrium- oder Kaliumamid, oder deren Alkalimetallhydride, wie Lithium-, Natrium- oder Kaliumhydrid oder deren Alkalimetallalkoholate, insbesondere Alkohole von C₄-C₁₀-Alkanen wie z.B. Calcium-, Magnesium-, Lithium-, Natrium- oder Kalium-tert.-butylat, Kalium-tert.-amylat, Kalium-2-methyl-2-pentylat, Kalium-3-methyl-3-pentylat oder Kalium-3-ethyl-3-pentylat einsetzen.

Bernsteinsäurediester stehen für symmetrische oder asymmetrische Diester, bevorzugt für symmetrische Diester. Vorzugsweise verwendet man Bernsteinsäuredialkylester wie Bernsteinsäure-di(C₁-C₁₂Alkyl)ester, bevorzugt Bernsteinsäure-di(C₁-C₈Alkyl)ester und besonders bevorzugt Bernsteinsäure-di(C₁-C₅Alkyl)ester, des weiteren Bernsteinsäurediaryl- und Bernsteinsäuremonoarylmonoalkylester, worin Aryl unsubstituiert oder beispielsweise durch ein oder zwei Halogenreste, C₁-C₆Alkyl oder C₁-C₆Alkoxy substituiert sein kann. Bevorzugt steht Aryl für Phenyl.

Besonders bevorzugt sind Bernsteinsäurediester wie Bernsteinsäuredimethylester, -diethylester, -dipropylester, -dibutylester, -dipentylester, -diheptylester, -dioctylester, -diisopropylester, -diheptylester, -di-sek.-butylester, -di-tert.-butylester, -di-tert.-amylester, -di-[1,1-dimethylbutyl]-ester, -di-[1,1,3,3-tetramethylbutyl]-ester, -di-[1,1-dimethylpentyl]-ester, -di-[1-methyl-1-butyl]-ester, -di-[1,1-dimethylpentyl]-ester, -di-[1-methyl-1-ethyl-butyl]-ester, -di-[1,1-diethylpropyl]-ester, -diphenylester, -di-[4-methylphenyl]-ester, -di-[2-methylphenyl]-ester, -di-[4-chlorophenyl]-ester, -di-[2,4-chlorophenyl]-ester, oder -monoethylmonophenylester.

Die oben aufgeführten Bernsteinsäurediester sind bekannte und teilweise handelsübliche Verbindungen.

Gewünschtenfalls kann man den erfindungsgemäss hergestellten und den erfindungsgemässen Diketopyrrolopyrrolpigmentmischungen rheologieverbessernde Verbindungen zufügen.

Daher betrifft eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung Zusammensetzungen enthaltend die erfindungsgemäss hergestellten beziehungsweise die erfindungs-

gemässen Diketopyrrolopyrrolpigmentmischungen und rheologieverbessernde Verbindungen.

Die verwendete Menge an rheologieverbessernden Verbindungen zur Menge der Pigmentmischung liegt im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 10 Gew.-%.

Rheologieverbesserende Verbindungen sind bekannt und stehen beispielsweise für Diketopyrrolopyrrol-derivate oder Zusammensetzungen enthaltend Diketopyrrolopyrrol-Derivate, insbesondere Diketopyrrolopyrrolsulfonsäuresalze wie beispielsweise in GB-A-2 238 550, US-A-4,791,204, US-A-4,914,211, GB-A-430875, US-A-5,271,759, US-A-5,785,750 oder US-A-5,786,487 beschrieben, oder aminosubstituierte Diketopyrrolopyrrole, wie aus US-A-5,334,727, US-A-5,200528, US-A-5,685,901, US-A-5,342,955, US-A-5,424,452 oder US-A-6,066,202 bekannt, oder silansubstituierte Diketopyrrolopyrrole, wie aus US-A-5,482,547 bekannt. Ferner stehen rheologieverbesserende Verbindungen beispielsweise für Polymere, wie sie aus US-A-5,145,524, US-A-5,685,901 oder US-A-5,679,148 bekannt sind oder Chelat-Komplexe, wie in US-A-5,685,901 beschrieben oder anorganische Verbindungen, die als Beschichtung verwendet werden, wie sie beispielsweise aus US-A-4,880,472, US-A-4,808,230, US-A-4,889,562, US-A-5,522,925 oder US-A-5,641,350 bekannt sind oder Quinacridon-Derivate, wie sie beispielsweise aus US-A-5,827,364 bekannt sind oder Perylenadditive, wie in EP-A-1 029 899 beschrieben sind.

Üblicherweise kann die rheologieverbessernde Verbindung während oder nach der Herstellung der Diketopyrrolopyrrolpigmentmischung zugefügt werden.

In der Regel wird die Diketopyrrolopyrrolpigmentmischung mit den rheologieverbessernden Verbindungen durch die üblichen Methoden des Vermischens in Kontakt gebracht.

Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft des weiteren Zusammensetzungen enthaltend die nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhältliche Diketo-pyrrolopyrrolpigmentmischung zusammen mit den rheologieverbessernden Verbindungen.

Gewünschtenfalls kann man den erfindungsgemässen Diketopyrrolopyrrolpigmentmischungen Texturschutzmittel zufügen.

Geeignete Texturschutzmittel sind beispielsweise Fettsäuren mit mindestens 12 Kohlenstoffatomen wie insbesondere Stearin- oder Behensäure, Stearin- oder Behensäureamid, Salze der Stearin- oder Behensäure wie Magnesium-, Zink- oder Aluminium-Stearinat oder Behenat, ferner quaternäre Ammoniumverbindungen wie insbesondere Tri-(C₁-C₄)-alkylbenzylammoniumsalz wie Trimethyl-, Triethyl-, Tri-n-propyl-, Tri-isopropyl-, Tri-n-butyl-, Tri-sek.-butyl-, Tri-tert.-butylbenzylammoniumsalz, ferner Weichmacher wie epoxidiertes Sojabohnenöl, Wachse wie Polyethylenwachs, Harzsäuren wie Abietinsäure, Kolophoniumseife, hydriertes oder dimerisiertes Kolophonium, (C₁₂-C₁₈)-Paraffindisulfonsäure, Alkylphenole oder Alkohole wie Stearylalkohol. Ferner Lauryl- oder Stearylamin sowie aliphatische 1,2-Diole wie Dodecandiol-1,2.

Bevorzugte Texturschutzmittel sind Lauryl- oder Stearylamin, aliphatische 1,2-Diole, Stearinsäure deren Amide, Salze oder Ester, epoxidiertes Sojabohnenöl, Wachse oder Harzsäuren.

Solche Zusatzstoffe können in Mengen von 0,05 bis 20, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die erfindungsgemäße Zusammensetzung, vor, während oder nach deren Herstellung zugegeben werden.

Die erfindungsgemäss hergestellten und die erfindungsgemässen Diketopyrrolopyrrolpigmentmischungen können zum Färben von organischem Material, insbesondere nieder- oder hochmolekularem organischen Material verwendet werden.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung betrifft somit ein Verfahren zum Färben von organischem Material, indem man organisches Material und eine färberisch wirksame Menge der erfindungsgemäss hergestellten oder der erfindungsgemässen Diketopyrrolopyrrolpigmentmischung miteinander vermischt.

Gewünschtenfalls können die bei der Herstellung der Diketopyrrolopyrrolpigmentmischungen anfallenden Produkte in eine disperse Form überführt werden. Dies kann auf an sich bekannte Weise geschehen. Je nach Verbindung und Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die Farbmittel als Toner oder in Form von Präparaten zu verwenden.

Niedermolekulares organisches Material kann beispielsweise für Mineralöl, Schmierfett oder Wachs stehen.

Das hochmolekulare Material mit einem Molekulargewicht von (M_w) von 10^4 bis 10^8 g/mol kann beispielsweise Kunststoffe und/oder Naturstoffe bedeuten. Es kann sich zum Beispiel um Naturharze oder trockene Öle, Kautschuk oder Casein oder um abgewandelte Naturstoffe wie Chlorkautschuk, ölmodifizierte Alkydharze, Viscose, um Celluloseether oder -ester wie Ethylcellulose, Celluloseacetat, -propionat, oder -butyrat, Celluloseacetoxybutyrat sowie Nitrocellulose, handeln, insbesondere aber um vollsynthetische organische Polymere (Duro- und Thermoplaste), wie sie durch Polymerisation, zum Beispiel durch Polykondensation oder Polyaddition erhalten werden können. Zur Klasse der Polymeren gehören beispielsweise Polyolefine wie Polyethylen, Polypropylen, Polyisobutylen, ferner substituierte Polyolefine wie Polymerisate von Monomeren wie Vinylchlorid, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril, Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Fluorpolymerisate wie zum Polyfluorethylen, Polytrifluorchlorethylen oder Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen-Mischpolymerisat sowie Copolymerisate der erwähnten Monomeren. Aus der Reihe der Polyadditions- und Polykondensationsharze kann man beispielsweise Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Phenolen, die sogenannten Phenoplaste, und Kondensationsprodukte von Formaldehyd und Harnstoff oder Thioharnstoff, des weiteren Melamin, die sogenannten Aminoplaste, ferner die als Lackharze verwendeten Polyester, entweder gesättigte wie Alkydharze, als auch ungesättigte wie Maleinharze, ferner lineare Polyester, Polycarbonate, Polyphenylenoxide oder Silikone, Silikonharze verwenden. Das hochmolekulare organische Material kann auch ein teilkristalliner oder amorpher Kunststoff sein wie LLDPE (lineares Polyethylen niedriger Dichte).

Unter "teilkristalline Kunststoffe" werden solche verstanden, welche bei der Erstarrung kleine kristalline Kerne oder Aggregate (zum Beispiel Sphärolite oder Quadrite) bilden, inklusive solche, welche dies nur in Gegenwart von Nukleierungsmitteln (zum Beispiel organischen Pigmenten) tun.

Kunststoffe können für thermoplastische hochmolekulare organische Materialien mit einem Molekulargewicht (M_w) von 10^4 bis 10^8 , bevorzugt von 10^5 bis 10^7 g/mol, stehen. Sofern es sich bei den Kunststoffen um teilkristalline Kunststoffe handelt, besitzen sie üblicherweise einen Kristallinitätsgrad (X_c) von 10 bis 99,9%, bevorzugt von 40 bis 99%, besonders bevorzugt von 80 bis 99%. Bevorzugte teilkristalline Kunststoffe sind Homopolymere, Block- oder statistische Copolymere und Terpolymere von Ethylen, Propylen, Butylen, Styrol und/oder Divinylbenzol, insbesondere α -Olefine wie HDPE (high density polyethylen), LDPE (low density polyethylen), Polypropylen und Polystyrol, sowie auch Polyester, wie Polyethylenterephthalat (PET) und thermoplastische Ionomere. Besonders bevorzugte teilkristalline Kunst-

stoffe sind Polyolefine, insbesondere Polyethylen hoher Dichte und Polypropylen. Die teilkristallinen Kunststoffe können gegebenenfalls auch Additive in üblichen Mengen enthalten, zum Beispiel Stabilisatoren, optische Aufheller, Füll- und/oder Gleitmittel.

Die erwähnten hochmolekularen Verbindungen können einzeln oder in Gemischen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen vorliegen. Sie können auch in Form ihrer Monomeren oder im polymerisierten Zustand in gelöster Form als Filmbildner oder Bindemittel für Lacke oder Druckfarben vorliegen, wie z.B. Leinölfirnis, Nitrocellulose, Alkydharze, Melaminharze und Harnstoff-Formaldehydharze oder Acrylharze.

Die vorliegende Erfindung betrifft des weiteren die Verwendung der erfindungsgemäss hergestellten oder der erfindungsgemässen Diketopyrrolopyrrolpigmentmischungen zur Herstellung von

Tinten, für Drucktinten in Druckverfahren, für den Flexodruck, Siebdruck, Verpackungsdruck, Sicherheitsfarbdruck, Tiefdruck oder Offsetdruck, für Druckvorstufen sowie für Textildruck, für Büro-, Heimanwendungen oder graphische Anwendungen wie beispielsweise für Papierwaren, für Kugelschreiber, Filzstifte, Faserstifte, Pappe, Holz, (Holz-)Beizen, Metall, Stempelpressen oder Tinten für Impact-printing Verfahren (mit Stossdruckfarbbänder), für die Herstellung von

Lacken, für den Industrie- oder Gewerbegebrauch, für die Textildekoration und die industrielle Markierung, für Walzlacke oder Pulverlacke oder für Automobillacke, für high-solids (lösungsmittelarme), wasserhaltige oder metallische Lacke oder für pigmentierte Formulierungen für wässrige Anstrichfarben, für Mineralöle, Schmierfette oder Wachse, für die Herstellung von

gefärbten Kunststoffen für Beschichtungen, Fasern, Platten oder Formträgern, für die Herstellung von

non-impact-printing Material (Nicht-Stossdruckmaterial) für digital-printing (Digitale Druckverfahren), für das thermische Wachs-Transfer-Druck-Verfahren, das Tintenstrahldruck-Verfahren oder für das thermische Transferdruck-Verfahren, ausserdem für die Herstellung von polymeren Farbpartikel, von Tonern, dry copy toners (Trockenkopier-Farblacke), liquid copy toners (Flüssigkopier-Farblacke) oder elektrophotographische Toner.

Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung Tinten, enthaltend hochmolekulares organisches Material und eine färbereich wirksame Menge der erfindungsgemäss hergestellten oder der erfindungsgemässen Diketopyrrolopyrrolpigmentmischung.

Verfahren zur Herstellung von Tinten insbesondere für den Tintenstrahldruck sind allgemein bekannt und zum Beispiel in US-A-5,106,412 beschrieben.

Man kann beispielsweise die Tinten herstellen, indem man die erfindungsgemäss hergestellten oder die erfindungsgemässen Diketopyrrolopyrrolpigmentmischungen mit polymeren Dispergierungsmitteln vermischt.

Das Vermischen der erfindungsgemäss hergestellten oder der erfindungsgemässen Diketopyrrolopyrrolpigmentmischung mit dem polymeren Dispergierungsmittel erfolgt bevorzugt nach allgemein bekannten Methoden des Vermischens wie Rühren oder Mixen, vorzugsweise empfiehlt es sich einen Intensivmischer (z.B.wie der Marke Ultra-Turrax®) zu verwenden.

Beim Vermischen der erfindungsgemäss hergestellten oder der erfindungsgemässen Diketo-pyrrolopyrrolpigmentmischungen mit polymeren Dispergierungsmitteln verwendet man zweckmässig ein organisches Lösungsmittel, insbesondere ein mit Wasser mischbares organisches polares, protisches oder aprotisches Lösungsmittel wie beispielsweise Alkohole oder Ketone.

Zweckmässig wählt man das Gewichtsverhältnis der erfindungsgemäss hergestellten oder der erfindungsgemässen Diketopyrrolopyrrolpigmentmischung zur Tinte im Bereich von 0,0001 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 0,001 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte.

Die vorliegende Erfindung betrifft deshalb auch ein Verfahren zur Herstellung von Tinten, indem man hochmolekulares organisches Material und eine färberisch wirksame Menge der erfindungsgemäss hergestellten oder der erfindungsgemässen Diketopyrrolopyrrolpigmentmischungen miteinander vermischt.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung Farbmittel enthaltend hochmolekulares organisches Material und eine erfindungsgemäss hergestellte oder eine erfindungsgemässe Diketopyrrolopyrrolpigmentmischung in einer färberisch wirksamen Menge.

Zudem betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Farbmittel, indem man ein hochmolekulares organisches Material und eine färberisch wirksame Menge der erfindungsgemäss hergestellten oder der erfindungsgemässen Diketopyrrolopyrrolpigmentmischung vermischt.

Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung gefärbte Kunststoffe oder polymere Farbpartikel enthaltend hochmolekulares organisches Material und die erfindungsgemäss hergestellte oder die erfindungsgemässe Diketopyrrolopyrrolpigmentmischung in einer färberisch wirksamen Menge.

Zudem betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von gefärbten Kunststoffen, insbesondere zur Herstellung von in der Masse gefärbten Kunststoffen, oder polymerer Farbpartikel, indem man ein hochmolekulares organisches Material und eine färberisch wirksame Menge der erfindungsgemäss hergestellten oder der erfindungsgemässen Diketopyrrolopyrrolpigmentmischung miteinander vermischt.

Die Einfärbung der hochmolekularen, organischen Substanzen mit den erfindungsgemäss hergestellten oder den erfindungsgemässen Diketopyrrolopyrrolpigmentmischungen erfolgt beispielsweise derart, dass man ein solches Farbmittel gegebenenfalls in Form von Masterbatches, diesen Substraten unter Verwendung von Walzwerken, Misch- oder Mahlapparaten zumischt, wodurch das Farbmittel im hochmolekularen Material gelöst oder fein verteilt wird. Das hochmolekulare organische Material mit dem beigemischten Farbmittel wird hierauf nach an sich bekannten Verfahren verarbeitet, wie beispielsweise Kalandrieren, Pressen, Strangpressen, Streichen, Spinnen, Giessen oder durch Spritzguss, wodurch das eingefärbte Material seine endgültige Form bekommt. Das Beimischen des Farbmittels kann auch unmittelbar vor dem eigentlichen Verarbeitungsschritt durchgeführt werden, indem beispielsweise ein pulverförmiges erfindungsgemässes Farbmittel und ein granuliertes hochmolekulares organisches Material, sowie gegebenenfalls auch Zusatzstoffe wie beispielsweise Additive, gleichzeitig direkt der Einlasszone einer Strangpresse kontinuierlich zudosiert werden, wo das Einmischen noch knapp vor der Verarbeitung stattfindet. Im allgemeinen ist jedoch ein vorgängiges Einmischen des Farbmittels ins hochmolekulare organische Material bevorzugt, da gleichmässiger Resultate erhalten werden können. Oft ist es erwünscht, zur Herstellung von nicht starren Formlingen oder zur Verringerung ihrer Sprödigkeit den hochmolekularen Verbindungen vor der Verformung sogenannte Weichmacher einzuverleiben. Als

solche können zum Beispiel Ester der Phosphorsäure, Phthalsäure oder Sebacinsäure dienen. Die Weichmacher können im erfindungsgemässen Verfahren vor oder nach der Einverleibung des Farbmittels in die Polymeren eingearbeitet werden. Es ist ferner möglich, zwecks Erzielung verschiedener Farbtöne den hochmolekularen, organischen Stoffen neben den erfindungsgemässen Pigmentmischungen oder Pigment-Zusammensetzungen Bestandteile wie Weiss-, Bunt- oder Schwarzpigmente in beliebigen Mengen zuzufügen.

Eine weitere Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft daher ein Verfahren von, bevorzugt in der Masse gefärbtem Kunststoff, insbesondere teilkristallinem Kunststoff, indem man die erfindungsgemäss hergestellte oder die erfindungsgemässe Diketopyrrolopyrrolpigmentmischung mit dem Kunststoff im Spritzgussverfahren formt.

Die Bestandteile der Spritzgussformulierung können der Spritzgussmaschine bereits vorge-mischt, oder auch einzeln gleichzeitig zudosiert werden. Es ist auch möglich, zwei oder mehr Komponenten, gewünschtenfalls auch Additive, vorzumischen, und dann deren Gemisch zu-sammen mit anderen, einzeln oder ebenfalls vorgemischten Komponenten zuzudosieren.

In einer besonderen Ausgestaltung der erfindungsgemässen Verfahren betrifft deren Durchführung in Masterbatches.

Im Masterbatch beträgt die Konzentration der erfindungsgemäss hergestellten oder der erfindungsgemässen Diketopyrrolopyrrolpigmentmischung vorzugsweise 5 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäss hergestellten oder der erfindungsgemässen Diketopyrrolopyrrolpigmentmischung und dem Kunststoff.

Zum Einfärben von Lacken und Druckfarben werden die hochmolekularen organischen Materialien und die erfindungsgemäss hergestellte oder die erfindungsgemässe Diketopyrrolopyrrolpigmentmischung gegebenenfalls zusammen mit Zusatzstoffen wie Füllmitteln, Farbstoffen, Pigmenten, Siccativen (Trocknungsmitteln) oder Weichmachern, in einem gemeinsam organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch fein dispergiert oder gelöst. Man kann dabei so verfahren, dass man die einzelnen Komponenten für sich oder auch mehrere gemeinsam dispergiert oder löst, und erst hierauf alle Komponenten zusammenbringt. Die Verarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden, beispielsweise durch Spritzen, Filmziehen oder einer der vielen Druckmethoden, worauf der Lack oder die Druckfarbe, gegebenenfalls nach vorheriger Trocknung, zweckmässig thermisch oder durch Bestrahlung gehärtet wird.

Handelt es sich beim zu färbenden hochmolekularen Material um einen Lack, so kann es sich um einen gewöhnlichen Lack, oder auch um einen Speziallack, beispielsweise einen Automobillack, handeln.

Bevorzugt ist die Einfärbung von thermoplastischen Kunststoffen, insbesondere auch in Form von Fasern, sowie von Druckfarben. Bevorzugte, erfindungsgemäss einfärbbare hochmolekulare organische Materialien sind ganz allgemein Polymere mit einer Dielektrizitätskonstante $\geq 2,5$, insbesondere Polyester, Polycarbonat (PC), Polystyrol (PS), Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyamid, Polyethylen, Polypropylen, Styrol/Acrylnitril (SAN) oder Acrylnitril/Butadien/Styrol (ABS). Besonders bevorzugt sind Polyester, Polycarbonat, Polystyrol und PMMA. Ganz besonders bevorzugt sind Polyester, Polycarbonat oder PMMA, insbesondere aromatische Polyester, welche durch Polykondensation von Terephthalsäure erhalten werden können, wie beispielsweise Polyethylenterephthalat (PET) oder Polybutylenterephthalat (PBTP).

Des weiteren besonders bevorzugt ist die Einfärbung von niedermolekularem organischen Material wie Mineralölen, Schmierfetten und Wachsen mit den erfindungsgemäss hergestellten oder erfindungsgemässen Diketopyrrolopyrrolpigmentmischungen.

Ausserdem betrifft die vorliegende Erfindung Non-impact-printing Material, enthaltend hochmolekulares organisches Material und eine erfindungsgemäss hergestellte oder eine erfindungsgemässe Diketopyrrolopyrrolpigmentmischung in einer färberisch wirksamen Menge.

Zudem betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Non-impact-printing Material, indem man ein hochmolekulares organisches Material und eine färberisch wirksame Menge der erfindungsgemäss hergestellten oder der erfindungsgemässen Diketopyrrolopyrrolpigmentmischung miteinander vermischt.

Zudem betrifft die vorliegende Erfindung Toner enthaltend hochmolekulares organisches Material und eine erfindungsgemäss hergestellte oder eine erfindungsgemässe Diketopyrrolopyrrolpigmentmischung in einer färberisch wirksamen Menge.

Ausserdem betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung von Tonern, indem man ein hochmolekulares organisches Material und eine färberisch wirksame Menge der er-

findungsgemäss hergestellten oder der erfindungsgemässen Diketopyrrolopyrrolpigmentmischung miteinander vermischt.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens werden Toner, Lacke, Tinten oder gefärbte Kunststoffe hergestellt, indem man Masterbatches von Tonern, Lacken, Tinten oder gefärbten Kunststoffen in Walzwerken, Misch- oder Mahlapparaten bearbeitet.

Die Erfindung betrifft ferner auch ein Verfahren zur Veränderung des Spektrums eines sichtbaren Lichtstrahles durch selektive Absorption eines Teils der Strahlung mittels eines gefärbten Mediums, dadurch gekennzeichnet, dass als gefärbtes Medium ein auf ein transparentes Substrat beschichtetes erfindungsgemässes pigmentiertes hochmolekulares polymeres Material verwendet wird.

Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung stellen somit die mit dem hochmolekularen polymeren, mindestens eine erfindungsgemäss hergestellte Diketopyrrolopyrrolpigmentmischung oder eine erfindungsgemässe Diketopyrrolopyrrolpigmentmischung enthaltenen Material hergestellten Farbfiltern dar.

Die Herstellung von Farbfiltern durch sequentielles Aufbringen eines roten, blauen und grünen Pigments auf ein geeignetes Substrat, wie z.B. amorphes Silizium, ist in der GB-A 2,182,165 beschrieben. Die Farbfilter lassen sich beispielsweise unter Verwendung von Tinten, insbesondere Drucktinten, die eine erfindungsgemäss hergestellte Diketopyrrolopyrrolpigmentmischung oder eine erfindungsgemässe Diketopyrrolopyrrolpigmentmischung enthalten, beschichten, oder beispielsweise durch Vermischung einer erfindungsgemäss hergestellten oder einer erfindungsgemässen Diketopyrrolopyrrolpigmentmischung mit chemisch, thermisch oder photolytisch strukturierbarem hochmolekularem Material herstellen. Die weitere Herstellung kann man beispielsweise analog zu EP-A 654 711 durch Aufbringen auf ein Substrat, wie ein LCD, anschliessende Photostrukturierung und Entwickeln durchführen. Ein weiteres Dokument in welchem die Herstellung von Farbfiltern beschrieben ist ist die US-A-5,624,467.

Die erfindungsgemässen Farbfilter können mit vorzüglichen Resultaten insbesondere bezüglich Transparenz, Transmission, sowie Hitzestabilität in Flüssigkristallanzeigen, Plasmaanzeigen oder elektrolumineszenten Anzeigen verwendet werden. Es kann sich dabei zum Bei-

spiel um aktive (twistnematische) oder passive (supertwistnematische) ferroelektrische Anzeigen oder lichtemittierende Dioden handeln.

Eine färberisch wirksame Menge der erfindungsgemäss hergestellten oder der erfindungsgemässen Diketopyrrolopyrrolpigmentmischung bedeutet in der vorliegenden Erfindung in der Regel 0,0001 bis 99,99 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des damit zu färbenden Materials.

Im einzelnen wurde gefunden, dass sich die erfindungsgemäss hergestellten und die erfindungsgemässen Diketopyrrolopyrrol-Pigmentmischungen beispielsweise in thermoplastischen oder duroplastischen Kunststoffen, Fasern, Lacken oder Druckfarben, durch einen reinen Farbton, hohe Farbstärke, hohe Sättigung und sehr hohe Transparenz, gute Migrations-, Reib-, Licht-, Wetterechtheit, sehr gute Hitzestabilität sowie durch einen guten Glanz auszeichnen.

Die erfindungsgemäss hergestellten oder die erfindungsgemässen Diketopyrrolopyrrolpigmentmischungen können auch in kosmetischen Präparaten oder Zubereitungen verwendet werden. Die Menge an einzusetzenden Diketopyrrolopyrrolpigmentmischungen hängt von der Art der kosmetischen Präparaten oder Zubereitungen ab. Üblicherweise werden 0,0001 bis 50 Gew.-%, und bevorzugterweise 0,5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der kosmetischen Präparaten oder Zubereitungen, von den erfindungsgemäss hergestellten oder den erfindungsgemässen Diketopyrrolopyrrolpigmentmischungen eingesetzt.

Es ist auch üblich neben den erfindungsgemäss hergestellten oder den erfindungsgemässen Diketopyrrolopyrrolpigmentmischungen auch noch andere Pigmente, goniochromatische Pigmente und/oder Farbstoffe, welche in kosmetischen Präparaten oder Zubereitungen üblicherweise verwendet werden einzusetzen. Derartige anorganische oder organische Pigmente und/oder Farbstoffe werden üblicherweise in einer Menge von 0 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der kosmetischen Präparaten oder Zubereitungen eingesetzt. Als Beispiele derartiger anorganischer Pigmente können z.B. Titan-, Zircon- oder Ceriumoxide, sowie Zink-, Eisen- oder Chromoxide der Eisen(III)-Blau (ferric blue) sein. Bevorzugte organische Pigmente sind z.B. die Calcium-, Barium-, Zirkonium- oder Aluminiumsalze von sauren Farbstoffen.

Falls gewünscht, kann man die Pigmente auch in Form von oberflächenmodifizierten Pigmenten einsetzen, z. B. durch Perfluoralkylphosphat, Methylpolysiloxane, Methyl-Wasser-

stoff-Polysiloxane oder Chitosan modifiziert. Geeignete modifizierte Pigmente sind beispielsweise die von B. G. Hays in Am. Inkholder, (June, 1984) 28, (Oct., 1986) 13 und (Nov. 1990) 28 beschrieben.

Ausserdem können die Pigmente auch in Form von festen Lösungen, wie sie in den US-A-4,783,540, US-A-4,810,304 und US-A-4,810,304 beschrieben sind, verwendet werden. Diese gegebenenfalls modifizierten Pigmente werden vorteilhafterweise als Pigmentpräparationen eingesetzt, in denen das Pigment bereits in dispergierter Form vorliegt. Geeignete Präparationen sind z. B. in W. Herbst, K. Hunger: Industrielle organische Pigmente, VCH Verlagsgesellschaft 1995, Seiten 92 ff beschrieben.

Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind somit kosmetische Präparate oder Zubereitungen, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht,

- a) 0,0001 bis 20 Gew.-% mindestens einer erfindungsgemäss hergestellten oder einer erfindungsgemässen Diketopyrrolopyrrolpigmentmischung und
- b) 80 bis 99,9999 Gew.-% eines kosmetisch geeigneten Trägermaterials.

Als Trägermaterialien für die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen kommen die üblichen in derartigen Mitteln verwendeten Materialien in Frage.

Die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen können z. B. in Form von Stiften, Salben, Cremes, Emulsionen, Suspensionen, Dispersionen, Pulvern oder Lösungen vorliegen. Es handelt sich beispielsweise um Lippenstifte, Mascara-Präparate, Wangenschminken, Lidschatten, Make up-Grundlagen, Eyeliners, Pulver oder Nagellacke.

Wenn die Präparate in Form von Stiften, z. B. Lippenstiften, Lidschatten, Wangenschminken oder Make up-Grundlagen vorliegen, so bestehen diese Präparate zu einem erheblichen Teil aus Fettkörpern, die aus einem oder mehreren Wachsen bestehen können, beispielsweise Ozokerit, Lanolin, Lanolinalkohol, hydriertes Lanolin, acetyliertes Lanolin, Lanolinwachs, Bienenwachs, Candellilawachs, mikrokristallines Wachs, Carnaubawachs, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Kakaobutter, Lanolinfettsäuren, Petrolatum, Vaseline, bei 25°C feste Mono-, Di- oder Triglyceride oder -Fettester, Silikonwachse, wie Methyloctadecan-oxypolysiloxan und Poly(dimethylsiloxo)stearoxysiloxan, Stearinsäuremonoethanolamin, Colophan und Derivate davon, wie Glykolabietate und Glycerinabietate, bei 25°C feste hydrierte Öle, Zuckerglyceri-

de und Oleate, Myristate, Lanolate, Stearate und Dihydroxystearate von Calcium, Magnesium, Zirkonium und Aluminium.

Der Fettkörper kann auch aus einer Mischung aus mindestens einem Wachs und mindestens einem Öl bestehen, wobei in diesem Falle z. B. die folgende Öle in Betracht kommen: Paraffinöl, Purcellinöl, Perhydrosqualen, Süßmandelöl, Avocadoöl, Callophyllumöl, Rizinusöl, Sesamöl, Jojobaöl, Mineralöle mit einem Siedepunkt zwischen ca. 310 und 410 °C, Silikonöle, wie Dimethylpolysiloxan, Linolalkohol, Linolenalkohol, Oleylalkohol, Getreidekeimöle, wie Weizenkeimöl, Isopropylalanolat, Isopropylpalmitat, Isopropylmyristat, Butylmyristat, Cetylmyristat, Hexadecylstearat, Butylstearat, Decyloleat, Acetylglyceride, Octanoate und Decanoate von Alkoholen und Polyalkoholen, z. B. von Glykol und Glycerin, Rizinoleate von Alkoholen und Polyalkoholen, z. B. von Cetylalkohol, Isostearylalkohol, Isocetylalanolat, Isopropyladipat, Hexyllaurat und Octyldodecanol.

Die Fettkörper in diesen Präparaten in Form von Stiften können allgemein bis zu 99,91 Gew.-% des Gesamtgewichtes des Präparats ausmachen.

Die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen können zusätzlich weitere Bestandteile enthalten, wie z. B. Glykole, Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Monoalkanolamide, ungefärbte polymere, anorganische oder organische Füllstoffe, Konservierungsmittel, UV-Filter oder andere in der Kosmetik übliche Hilfsstoffe und Additive,

Es handelt sich beispielsweise um ein natürliches oder ein synthetisches oder ein partialsynthetisches Di- oder Triglycerid, ein Mineralöl, ein Silikonöl, ein Wachs, einen Fettalkohol, einen Guerbet-Alkohol oder dessen Ester, einen lipophilen funktionellen kosmetischen Wirkstoff einschliesslich Sonnenschutzfilter oder eine Mischung dieser Stoffe.

Ein für die Hautkosmetik geeigneter lipophiler funktioneller kosmetischer Wirkstoff, eine Wirkstoffzusammensetzung oder ein Wirkstoffextrakt ist ein Inhaltsstoff oder ein Gemisch von Inhaltsstoffen, welches für die dermale oder topische Verabreichung zugelassen ist.

Beispielhaft seien aufgeführt:

- Wirkstoffe, die eine reinigende Wirkung an der Hautoberfläche und den Haaren bewirken. Hierzu zählen alle Substanzen, die der Hautreinigung dienen, wie Öle, Seifen, Syndets und feste Stoffe;

- Wirkstoffe mit deodorierender und schweisshemmender Wirkung: hierzu zählen Antiperspirantien auf Basis von Aluminium- oder Zinksalzen, Deodorantien, die bakterizide, bzw. bakteriostatische deodorierende Substanzen, wie z.B. Triclosan, Hexachlorophen, Alkohole und kationaktive Substanzen enthalten, wie z.B. quaternäre Ammoniumsalze und Geruchsabsorber, wie z.B. ®Grillocin (Kombination von Zinkrizinoleat und verschiedenen Zusätzen) oder Triethylzitat, gegebenenfalls in Kombination mit einem Antioxidans, wie z.B. Butylhydroxytoluol) oder Ionenaustauschharze;
- Wirkstoffe, die einen Schutz gegen Sonnenlicht bieten (UV-Filter): geeignete Wirkstoffe sind Filtersubstanzen ("sunscreens"), die UV-Strahlung aus dem Sonnenlicht absorbieren und in Wärme umwandeln können. Je nach der gewünschten Wirkung sind folgende Lichtschutzmittel bevorzugt: Lichtschutzmittel, die selektiv Sonnenbrand erzeugende energiereiche UV-Strahlung im Bereich von ca. 280-315 nm absorbieren (UV-B-Absorber) und den längerwelligen Bereich von ca. 315-400 nm (UV-A-Bereich) transmittieren, sowie Lichtschutzmittel, welche nur die längerwellige Strahlung des UV-A-Bereichs von 315-400 nm absorbieren (UV-A-Absorber):

Geeignete Lichtschutzmittel sind z.B. organische UV-Absorber aus der Klasse der p-Aminobenzoessäurederivate, Salicylsäurederivate, Benzophenonderivate, Dibenzoylmethanderivate, Diphenylacrylatderivate, Benzofuranderivate, polymere UV-Absorber, enthaltend eine oder mehrere silizium-organische Reste, Zimtsäurederivate, Campherderivate, Trianilino-s-Triazinderivate, Phenylbenzimidazolsulfonsäure und deren Salze, Menthyl-Anthranilate, Benzotriazolderivate, und/oder ein anorganisches Mikropigment ausgewählt aus mit Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid umhülltem TiO₂, Zinkoxid oder Mica.

- Wirkstoffe gegen Insekten ("repellents"): Repellents sind Mittel, die verhindern sollen, dass Insekten die Haut berühren und dort aktiv werden. Sie vertreiben die Tiere und verdampfen langsam. Am häufigsten verwendeter Repellent ist Dethyltolulamid (DEET). Weitere gebräuchliche Repellentien sind in "W. Raab und U. Kindl, "Pflegekosmetik", Gustav-Fischer-Verlag Stuttgart/New York, 1991, S.161 zu finden.
- Wirkstoffe zum Schutz gegen chemische und mechanische Einwirkungen: dazu gehören alle Stoffe, die eine Barriere zwischen der Haut und der äusseren Noxe bilden, wie z.B. Paraffinöle, Silikonöle, Pflanzenöle, PCL-Produkte und Lanolin zum Schutz gegen wässrige Lösungen, Filmbildner, wie Natriumalginat, Triethanolaminalginat, Polyacrylate, Polyvinylalkohol oder Zelluloseether gegen die Einwirkung organischer Lösungsmittel, oder

Substanzen auf der Grundlage von Mineralölen, Pflanzenölen oder Sliikonölen als "Schmiermittel" gegen starke mechanische Beanspruchungen der Haut;

- Feuchthaltesubstanzen: als Feuchthalteregulatoren ("moisturizer") finden z.B. folgende Stoffe Verwendung: Natriumlactat, Harnstoff, Alkohole, Sorbit, Glycerin, Propylenglykol, Kollagen, Elastin oder Hyaluronsäure;
- Wirkstoffe mit keratoplastischem Effekt: Benzoylperoxid, Retinsäure, kolloidaler Schwefel und Resorcin;
- Antimikrobielle Mittel, wie z.B. Triclosan oder quaternäre Ammoniumverbindungen;
- Dermal applizierbare ölige oder öllösliche Vitamine oder Vitaminderivate: z.B. Vitamin A (Getinol in Form der freien Säure oder ihrer Derivate), Panthenol, Pantothersäure, Folsäure, und Kombinationen davon, Vitamin E (Tocopherol), F; essentielle Fettsäuren; oder Niacinamid (Nicotinsäureamid);
- Placentaextrakte auf Vitaminbasis: Wirkstoffzusammensetzungen vor allem mit Vitamin A, C, E, B₂, B₁₂, Folsäure und Biotin, Aminosäuren und Fermenten sowie Verbindungen der Spurenelemente Magnesium, Silicium, Phosphor, Calcium, Mangan, Eisen oder Kupfer.
- Skin Repair Komplexe: erhältlich aus inaktivierten und desintegrierten Kulturen von Bakterien der Bifidusgruppe;
- Pflanzen und Pflanzenextrakte: wie z.B. Arnika, Aloe, Bartflechte, Efeu, Brennessel, Ginseng, Henna, Kamille, Ringelblume, Rosmarin, Salbei, Schachtelhalm oder Thymian;
- Tierische Extrakte: wie z.B. Geleé royale, Propolis, Proteine oder Thymusextrakte;
- dermal applizierbare kosmetische Öle: Neutralöle vom Typ Miglyol 812, Aprikosenkernöl, Avocadoöl, Babassuöl, Baumwollsamensöl, Borretschöl, Distelöl, Erdnussöl, Gamma-Oryzanol, Hagebuttenkernöl, Hanföl, Haselnussöl, Johannisbeersamenöl, Jojobaöl, Kirschkerneöl, Lachsöl, Leinöl, Maiskeimöl, Makadamianussöl, Mandelöl, Nachtkerzenöl, Nerzöl, Olivenöl, Pekannussöl, Pfirsichkerneöl, Pistazienkerneöl, Rapsöl, Reiskeimöl, Rizinusöl, Safloröl, Sesamöl, Sojaöl, Sonnenblumensöl, Teebaumöl, Traubenkerneöl oder Weizenkeimöl.

Die Präparate in Form von Stiften sind vorzugsweise wasserfrei, können jedoch in bestimmten Fällen eine gewisse Menge Wasser enthalten, die im allgemeinen jedoch 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des kosmetischen Präparates, nicht übersteigt.

Wenn die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen in Form von halbfesten Produkten, d. h. als Salben oder Cremes, vorliegen, können sie ebenfalls wasserfrei oder wässrig sein. Es handelt sich beispielsweise um Mascaras, Eyeliner, Make up-Grundlagen, Wangenschminken, Lidschatten oder Mittel zur Behandlung von Augenringen.

Wenn diese Salben oder Cremes andererseits wässrig sind, handelt es sich insbesondere um Emulsionen des Wasser-in-Öl-Typs oder des Öl-in-Wasser-Typs, die abgesehen von der erfindungsgemäss hergestellten oder der erfindungsgemässen Diketopyrrolopyrrolpigmentmischung 1 bis 98,8 Gew.-% der Fettphase, 1 bis 98,8 Gew.-% der wässrigen Phase und 0,2 bis 30 Gew.-% eines Emulgiermittels enthalten.

Auch diese Salben und Cremes können weitere übliche Zusätze enthalten, wie z. B. Duftstoffe, Antioxidantien, Konservierungsmittel, Gelbildner, UV-Filter, Farbstoffe, Pigmente, Perlglanzmittel, ungefärbte Polymere sowie anorganische oder organische Füllstoffe.

Wenn die Präparate in Form eines Puders vorliegen, bestehen sie im wesentlichen aus einem mineralischen bzw. anorganischen oder organischen Füllstoff, wie z. B. Talkum, Kaolin, Stärke, Polyethylenpulver oder Polyamidpulver, sowie Hilfsstoffen wie Bindemitteln, Farbstoffen etc.

Solche Präparate können ebenfalls verschiedene in der Kosmetik übliche Hilfsstoffe enthalten, wie Duftstoffe, Antioxidantien, Konservierungsmittel etc.

Wenn es sich bei den erfindungsgemässen kosmetischen Präparaten und Zubereitungen um Nagellacke handelt, so bestehen sie im wesentlichen aus Nitrocellulose und einem natürlichen oder synthetischen Polymer in Form einer Lösung in einem Lösungsmittelsystem, wobei diese Lösung gegebenenfalls andere Hilfsstoffe, wie z. B. Perlglanzmittel, enthält.

Bei dieser Ausführungsform liegt das gefärbte Polymer in einem Anteil zwischen ca. 0,1 und 5 Gew.-% vor.

Die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen können auch zum Färben von Haaren verwendet werden, wobei sie in diesem Fall in Form von Shampoos, Cremes oder Gelen eingesetzt werden, die aus den in der Kosmetikindustrie üblichen Grundstoffen aufgebaut sind, und mindestens eine erfindungsgemäss hergestellte oder eine erfindungsgemässe Diketopyrrolopyrrolpigmentmischung enthält.

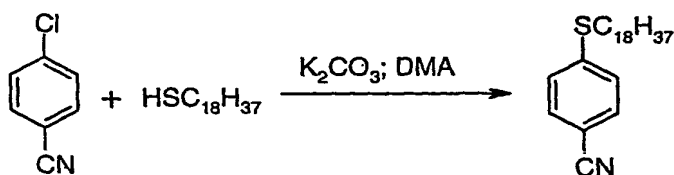
Die Herstellung der erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen erfolgt auf übliche Weise, beispielsweise durch Vermischen oder Verrühren der Komponenten, gegebenenfalls unter Erwärmen, so dass die Mischungen schmelzen.

Geeignete Formulierungen für kosmetische Präparate oder Zubereitungen sind z.B. in der WO-A-00/33795 auf den Seiten 9 bis 20 beschrieben. Die dort angegebenen 17 Formulierungsbeispiele eignen sich auch für die erfindungsgemäss hergestellten oder erfindungsgemässen Diketopyrrolopyrrolpigmentmischungen wenn man diese in den gleichen Konzentrationen anstelle der dortigen Diketopyrrolopyrrol (DPP) Pigmente einsetzt.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung der Erfindung. Darin sind, sofern nicht anders angegeben, die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben. Die Beziehung zwischen Gewichtsteilen und Volumenteilen ist dieselbe wie zwischen Gramm und Kubikzentimeter.

Beispiel 1:

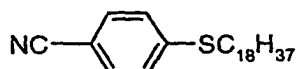
Herstellung von Octadecyl-thio-benzonitril nach dem folgenden Reaktionsschema:



Die Reaktion wird in einem 750 ml 5-Hals-Sulfierkolben, welcher mit einem Thermometer, einem mechanischen Rührer, einem Tropftrichter und einem Rückflusskühler ausgestattet ist, unter Inertatmosphäre durchgeführt.

100,00 g (0,35 mol, 1,0 eq) 1-Octadecanethiol, wird bei 30°C in 200 ml Dimethylacetamid (DMA) gelöst und zu einer weissen Suspension von 48,18 g (0,35 mol, 1,0 eq) *p*-Chlorbenzonitril und 67,72 g (0,49 mol, 1,4 eq) fein gemahlenem Kaliumcarbonat in 200 ml Dimethylacetamid während 25 Minuten zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann auf 135°C er-

hitzt und während 4 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Dann wird die Temperatur auf 80°C gesenkt und das Reaktionsgemisch während 16 Stunden ausgerührt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur auf 1600,0 g Wasser ausgetragen. Der während einer Stunde ausgefällte weisse kristalline Festkörper wird abfiltriert und bei 70°C und 200 mbar getrocknet. Man erhält 122,6 g (90,4 % der Theorie) der Verbindung der Formel

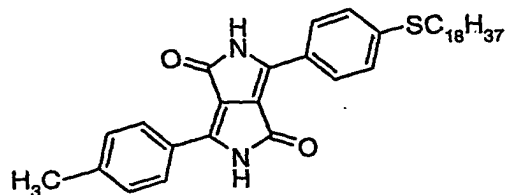


(52).

Die Verbindung der Formel (52) kann auch ausgehend von 4-Mercaptobenzonitril in Analogie zu einem von S. Karlsson, A. Hallberg und S. Gronowitz in *J. Organomet. Chem.* 1992, 430, 1, 53-60 publiziertem Verfahren oder in Analogie zu einem von W. H. Roark, B. D. Roth, A. Holmes, B. K Trivedi, K. A. Kieft, A. D. Essenburg, B. R. Krause und R. L. Stanfield in *J. Med. Chem.* 1993, 36, 1662-1668 publiziertem Verfahren oder ebenfalls in Analogie zu einem von D. A. Shirley und W. H. Reedy in *J. Amer. Chem. Soc.* 1951, 73, 4885-4886 publiziertem Verfahren hergestellt werden.

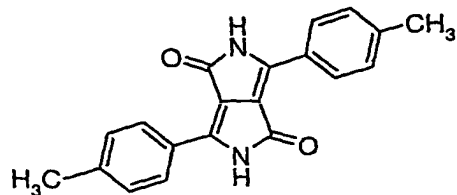
Beispiel 2:

Herstellung einer Mischung enthaltend die Pigmente der Formeln



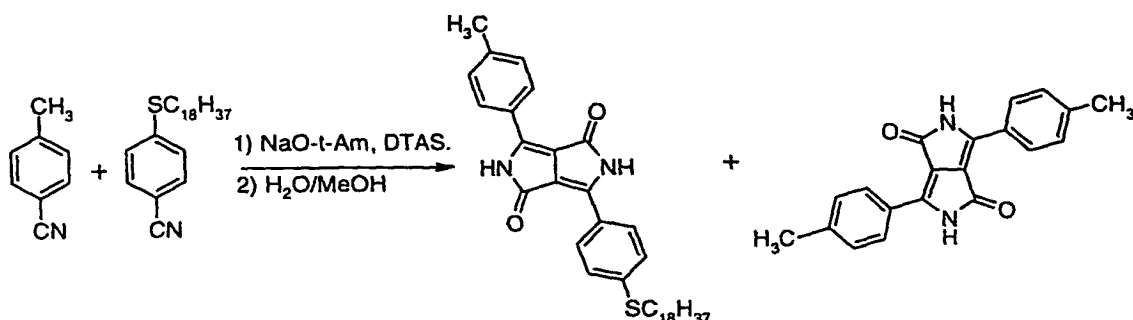
(100)

und



(101)

nach dem folgenden Reaktionsschema:

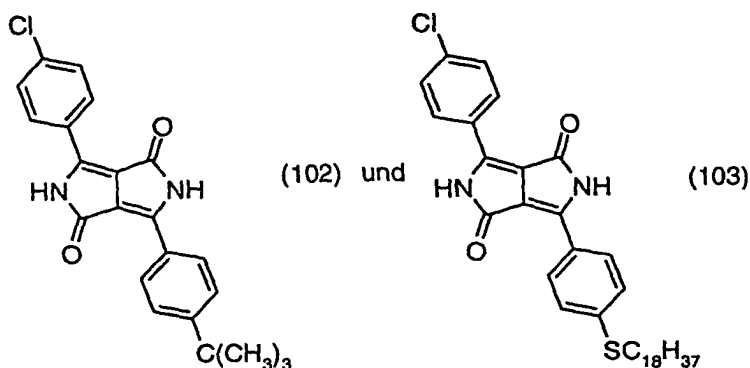


Die Reaktion wird in einem 750 ml 5-Hals-Sulfierkolben, welcher mit einem Thermometer, einem mechanischen Rührer, einem Tropftrichter und einem Rückflusskühler ausgestattet ist, unter Inertatmosphäre durchgeführt. Der Protonierungs- und Konditionierungsschritt wurde in einem 2,5l 5-Hals-Sulfierkolben, welcher mit einem Thermometer, einem mechanischen Rührer und einem Rückflusskühler ausgestattet ist, durchgeführt.

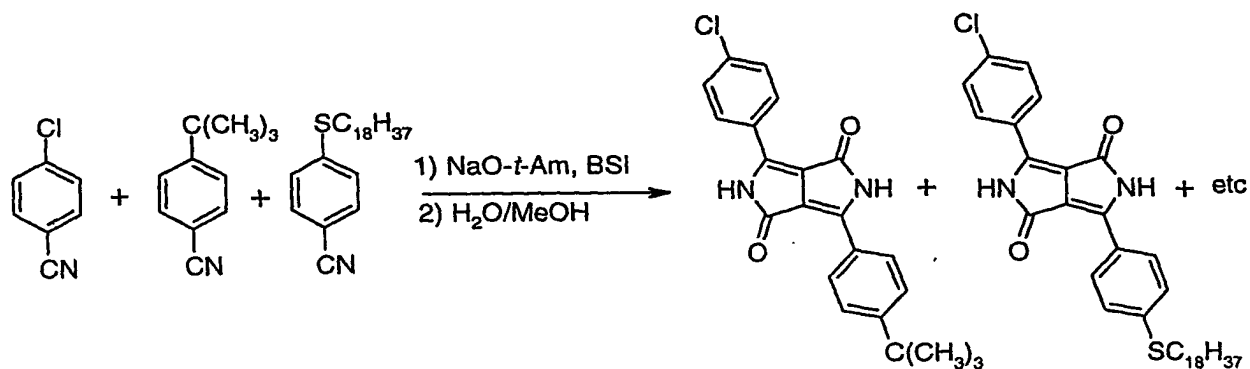
24,8 g (1,08 mol, 4,0 eq) Natrium werden zu einer Lösung von 400 ml *t*-Amylalkohol und einer katalytischen Menge Fe(III)Cl₃ bei 112°C zugegeben. Das Natrium löst sich unter der Bildung von Natrium-*t*-amylat und H₂ innerhalb von 40 Minuten bei 112°C auf. Zu dieser Lösung werden dann 62,0 g (0,53 mol, 1,96 eq) *p*-Tolunitril und 4,2 g (0,01 mol, 0,04 eq) *p*-Octadecylthiobenzonitril und anschliessend innerhalb 5 Stunden bei 105°C 92,2 g (0,31 mol, 1,15 eq) Bernsteinsäuredi-*t*-amylester zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird weitere 2 Stunden bei 105°C gerührt und über Nacht auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch zu einer Lösung von 450 ml Wasser und 450 ml Methanol (bei Raumtemperatur) während 15 Minuten zugegeben. Das resultierende Gemisch wird auf 32°C erwärmt und während 4,5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Der rote Niederschlag wird filtriert, mit 500 ml Methanol und 500 ml Wasser gewaschen und bei 80°C und 200 mbar getrocknet. Man erhält 75,2 g (ca. 87 % der Theorie) einer roten Mischung enthaltend die Pigmente der Formeln (100) und (101).

Beispiel 3:

Herstellung einer Mischung enthaltend die Pigmente der Formeln



nach dem folgenden Reaktionsschema:



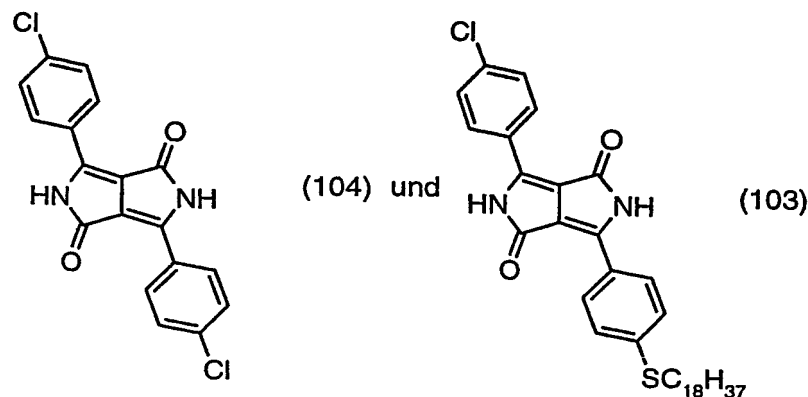
Die Reaktion wird in einem 1.5 l 5-Hals-Sulfierkolben, welcher mit einem Thermometer, einem mechanischen Rührer, einem Tropftrichter und einem Rückflusskühler ausgestattet ist, unter Inertatmosphäre durchgeführt. Der Protonierungs- und Konditionierungsschritt wird in einem 2.5 l 5-Hals-Sulfierkolben, welcher mit einem Thermometer, einem mechanischen Rührer und einem Rückflusskühler ausgestattet ist, durchgeführt.

24,8 g (1,08 mol, 4,0 eq) Natrium werden zu einer Lösung von 170 ml *t*-Amylalkohol und einer katalytischen Menge Fe(III)Cl₃ bei 112 °C zugegeben. Das Natrium löste sich unter der Bildung von Natrium-*t*-amylat und H₂ innerhalb von 40 Minuten bei 112°C auf. Zu dieser Lösung werden dann 34,46 g (0,22 mol, 0,8 eq) *p*-(*t*-Butyl)-benzonitril zugegeben. Danach werden 44,64 g (0,32 mol, 1,2 eq) *p*-Chlorbenzonitril, 8,4 g (0,02 mol, 0,08 eq) *p*-Octadecylthiobenzonitril und 59,12 g (0,35 mol) in 100 ml *t*-Amyl-alkohol bei 60°C gelöst und während 3,3 Stunden zur Reaktionsmischung zugegeben. In der ersten Zugabestunde hält man die Inerttemperatur bei 105°C, senkte sie dann aber auf 95°C. Anschliessend werden weitere 10,95 g (0,05 mol, 0,2 eq) Bernsteinsäurediisopropylester während einer Stunde zugegeben, das Reaktionsgemisch eine weitere Stunde bei 95 °C nachgerührt und über Nacht auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach lässt man das Reaktionsgemisch zu einer Lösung von

1062 g Wasser und 213 g Methanol (bei Raumtemperatur) während 20 Minuten zulaufen. Das entstandene Gemisch wird auf 76°C erhitzt und während 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Der dunkelrote Niederschlag wird dann filtriert, mit 5 l Methanol und 5 l Wasser gewaschen und bei 80°C und 200 mbar getrocknet. Man erhält 81,5 g (80 % der Theorie) einer Mischung enthaltend die Pigmente der Formeln (102) und (103).

Beispiel 4:

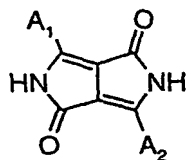
Eine Mischung von 22,94 g (0,998 mol) Natrium und 199,6 g tert.-Amylalkohol werden über Nacht unter Rückfluss auf 110 bis 115°C erhitzt. Die resultierende klare Lösung wird bei 105°C gerührt und zu dieser Lösung wird eine Mischung aus 66,21 g (0,481 mol) p-Chlorbenzonitril, 12,01 g (0,031 mol) p-Octadecylbenzonitril und 64,22 g (0,317 mol) Bernsteinsäurediisopropylester gelöst in 121,93 g tert.-Amylalkohol tropfenweise über 3 Stunden zudosiert und das Reaktionsgemisch nach beendeter Zugabe 4 Stunden gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch auf 23°C abgekühlt und auf eine Mischung aus 422 ml Wasser, 422 ml Methanol bei einer Temperatur von 25 bis 30°C ausgetragen, anschliessend auf 78°C (Rückfluss) erhitzt und 6 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die gebildete Suspension abfiltriert, mit 1,5 l Methanol und 2 l Wasser gewaschen und über Nacht im Vakuum bei 80°C getrocknet. Man erhält 66 g (70% der Theorie) einer roten Mischung enthaltend die Pigmente der Formeln



welche PVC in einer transparenten roten Färbung färbt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung einer Mischung enthaltend mindestens zwei strukturell verschiedene Diketopyrrolopyrrolpigmente der Formel

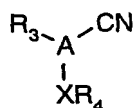


(1),

worin

A_1 und A_2 unabhängig voneinander einen aromatischen oder heteroaromatischen Rest bedeuten,

durch Umsetzung eines Bernsteinsäureesters mit mindestens einem unsubstituierten oder substituierten aromatischen oder heteroaromatischen Nitril, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Umsetzung in Gegenwart mindestens einer Verbindung der Formel



(2),

worin

A ein aromatischer oder heteroaromatischer Rest ist,

R_3 Wasserstoff, Halogen, Methyl, Methoxy, $-CF_3$ oder $-CN$ ist,

R_4 ein lineares oder ab C_3 gegebenenfalls verzweigtes C_1 - C_{30} -Alkyl, C_6 - C_{10} -Aryl oder C_6 - C_{24} -Aralkyl ist,

X $-S-$, $-O-$, $-CR_5-$, $-COO-$, $-CONR_5-$, $-SO-$, SO_2- , $-SO_2NR_5-$ oder $-NR_5-$ ist, und

R_5 Wasserstoff ist oder unabhängig voneinander die Bedeutung von R_4 hat, stattfindet.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin in der Formel (1) A_1 ein Naphthylrest, Diphenylrest oder ein Phenylrest ist.

3. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, worin in der Formel (1) A_2 ein Naphthylrest, Diphenylrest oder ein Phenylrest ist.

4. Verfahren gemäss Anspruch 2, worin A_1 ein ein- oder mehrfach durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, $-CF_3$, $-CN$, Phenyl, O-Aryl, $-SO$ -Aryl, $-SO_2$ -Aryl oder $-S$ -Aryl substituierter Phenylrest ist.

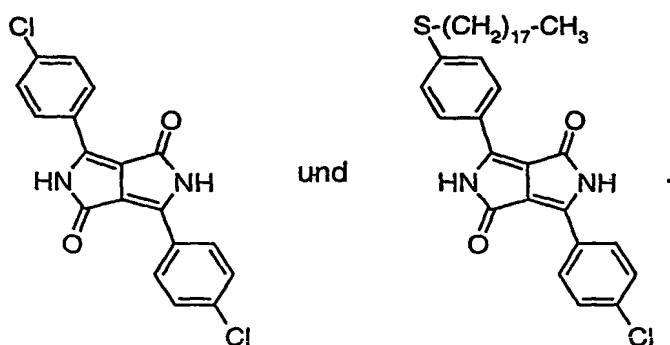
5. Verfahren gemäss Anspruch 3, worin A_2 ein ein- oder mehrfach durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, $-CF_3$, $-CN$, Phenyl, O-Aryl, $-SO$ -Aryl, $-SO_2$ -Aryl oder $-S$ -Aryl substituierter Phenylrest ist.

6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, worin in der Formel (2) A ein Naphthylrest, Diphenylrest oder ein Phenylrest ist.

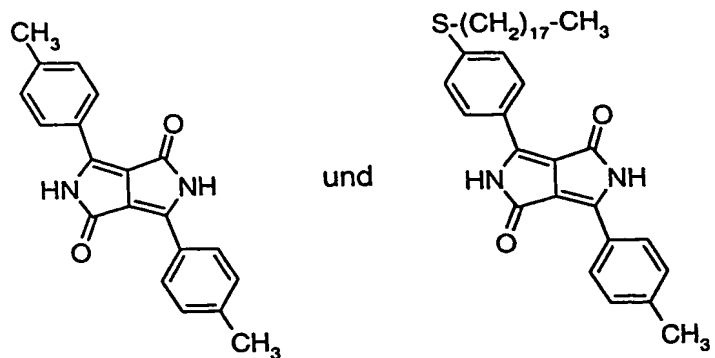
7. Verfahren gemäss Anspruch 6, worin A ein- oder mehrfach durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, $-CF_3$, $-CN$, Phenyl, O-Aryl, $-SO$ -Aryl, $-SO_2$ -Aryl oder $-S$ -Aryl substituierter Phenylrest ist.

8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, worin in der Formel (2) X $-S$ - oder $-SO_2$ - bedeutet.

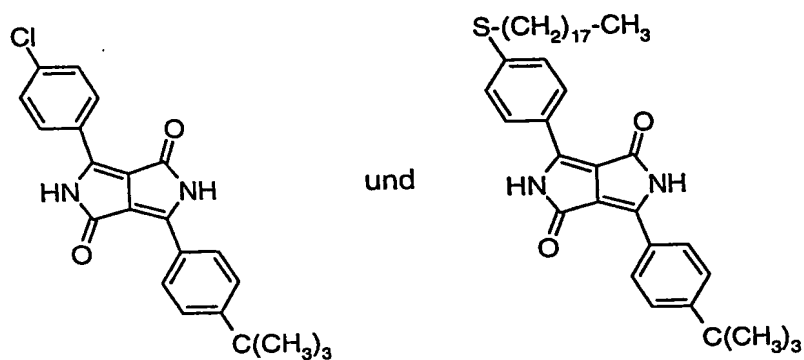
9. Eine Mischung enthaltend die Diketopyrrolopyrrolpigmente der Formeln



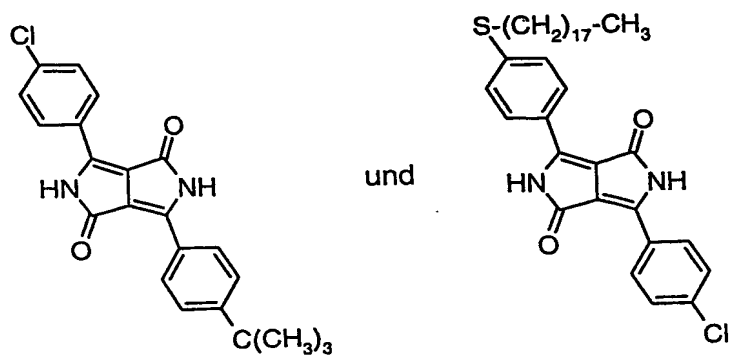
10. Eine Mischung enthaltend die Diketopyrrolopyrrolpigmente der Formeln



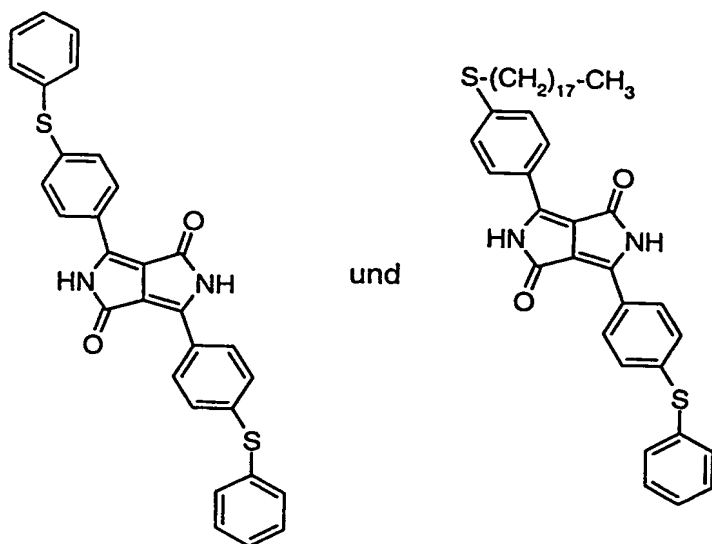
11. Eine Mischung enthaltend die Diketopyrrolopyrrolpigmente der Formeln



12. Eine Mischung enthaltend die Diketopyrrolopyrrolpigmente der Formeln



13. Eine Mischung enthaltend die Diketopyrrolopyrrolpigmente der Formeln



14. Verfahren zur Herstellung einer Mischung gemäss den Ansprüchen 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



worin R_8 Chlor, Methyl, tert.-Butyl oder -S-Phenyl bedeutet, und einer Verbindung der Formel



mit einem Bernsteinsäurediester umsetzt,
oder dass man eine Mischung bestehend aus zwei strukturell verschiedenen Verbindungen der Formel (51) und einer Verbindung der Formel (52) mit einem Bernsteinsäurediester umsetzt.

15. Verfahren zur Herstellung gefärbter Kunststoffe oder polymerer Farbpartikel dadurch gekennzeichnet, dass man diesen Materialien eine erfindungsgemäss hergestellte Diketopyrrolopyrrolpigmentmischung gemäss Anspruch 1 oder eine erfindungsgemässe Diketopyrrolopyrrolpigmentmischung gemäss einem der Ansprüche 9 bis 13 einverleibt.

16. Verwendung einer erfindungsgemäss hergestellten Diketopyrrolopyrrolpigmentmischung gemäss Anspruch 1 oder einer erfindungsgemässen Diketopyrrolopyrrolpigmentmischung gemäss einem der Ansprüche 9 bis 13 zur Herstellung gefärbter Kunststoffe oder polymerer Farbpartikel.

17. Die gemäss Anspruch 15 gefärbten Kunststoffe oder polymere Farbpartikel.

18. Verwendung einer erfindungsgemäss hergestellten Diketopyrrolopyrrolpigmentmischung gemäss Anspruch 1 oder einer erfindungsgemässen Diketopyrrolopyrrolpigmentmischung gemäss einem der Ansprüche 9 bis 13

für die Herstellung von Tinten, für Drucktinten in Druckverfahren, für den Flexodruck, Siebdruck, Verpackungsdruck, Sicherheitsfarbdruck, Tiefdruck oder Offsetdruck, für Druckvorstufen sowie für Textildruck, für Büro-, Heimanwendungen oder graphische Anwendungen, für Kugelschreiber, Filzstifte, Faserstifte, Pappe, Holz, (Holz-)Beizen, Metall, Stempelkissen oder Tinten für Impact-printing Verfahren (mit Stossdruckfarbbänder),

für die Herstellung von Lacken, für den Industrie- oder Gewerbegebrauch, für die Textildekoration und die industrielle Markierung, für Walzlacke oder Pulverlacke oder für Automobillacke, für high-solids (Lösungsmittelarme), wasserhaltige oder metallische Lacke oder für pigmentierte Formulierungen für wässrige Anstrichfarben, für Mineralöle, Schmierfette oder Wachse,

für die Herstellung von non-impact-printing Material (Nicht-Stossdruckmaterial) für digital-printing (Digitale Druckverfahren), für das thermische Wachs-Transfer-Druck-Verfahren, das Tintenstrahldruck-Verfahren oder für das thermische Transferdruck-Verfahren,

für die Herstellung von Tonern, dry copy toners (Trockenkopier-Farblacke), liquid copy toners (Flüssigkopier-Farblacke) oder elektrophotographischen Toner.

19. Verwendung einer erfindungsgemäss hergestellten Diketopyrrolopyrrolpigmentmischung gemäss Anspruch 1 oder einer erfindungsgemässen Diketopyrrolopyrrolpigmentmischung gemäss einem der Ansprüche 9 bis 13 zur Herstellung von Farbfiltern.

20. Die mit dem hochmolekularen polymeren, mindestens eine erfindungsgemäss hergestellte Diketopyrrolopyrrolpigmentmischung gemäss Anspruch 1 oder eine erfindungsgemässe Diketopyrrolopyrrolpigmentmischung gemäss einem der Ansprüche 9 bis 13 enthaltenden Material hergestellten Farbfiltern.

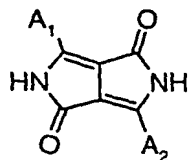
21. Kosmetische Präparate oder Zubereitungen, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht,

- a) 0,0001 bis 20 Gew.-% mindestens einer erfindungsgemäss hergestellten Diketopyrrolopyrrolpigmentmischung gemäss Anspruch 1 oder einer erfindungsgemässen Diketopyrrolopyrrolpigmentmischung gemäss einem der Ansprüche 9 bis 13 und
- b) 80 bis 99,9999 Gew.-% eines kosmetisch geeigneten Trägermaterials.

22. Kosmetische Präparate oder Zubereitungen gemäss Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass diese in Form von Stiften, Salben, Cremes, Emulsionen, Suspensionen, Dispersionen, Pulvern oder Lösungen vorliegen.

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Mischung enthaltend mindestens zwei strukturell verschiedene Diketopyrrolopyrrolpigmente der Formel

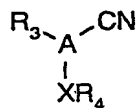


(1),

worin

A_1 und A_2 unabhängig voneinander einen aromatischen oder heteroaromatischen Rest bedeuten,

durch Umsetzung eines Bernsteinsäureesters mit mindestens einem unsubstituierten oder substituierten aromatischen oder heteroaromatischen Nitril, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Umsetzung in Gegenwart mindestens einer Verbindung der Formel



(2),

worin

A ein aromatischer oder heteroaromatischer Rest ist, R_3 Wasserstoff, Halogen, Methyl, Methoxy, $-CF_3$ oder $-CN$ ist, R_4 ein lineares oder ab C_3 gegebenenfalls verzweigtes C_1 - C_{30} -Alkyl, C_6 - C_{10} -Aryl oder C_6 - C_{24} -Aralkyl ist, X $-S-$, $-O-$, $-CR_5-$, $-COO-$, $-CONR_5-$, $-SO-$, SO_2- , $-SO_2NR_5-$ oder $-NR_5-$ ist, und R_5 Wasserstoff ist oder unabhängig voneinander die Bedeutung von R_4 hat, stattfindet,

Verwendung dieser Mischung zum Färben von organischem Material und in der Kosmetik, sowie neue Diketopyrrolopyrrolpigmentmischungen.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.